

TUTORAT BCM 2013-2014

Correction Séance 1 – Semaine du 03/03/2014

Cinétique et Equilibres

Pour tous les calculs, on prendra $\ln 2 = 0,69$.

On considèrera les activités égales soit aux concentrations soit aux pressions partielles.

QCM n°1 : A, B

- A. **Vrai.** Une vitesse est toujours positive.
- B. **Vrai.** Il est positif pour une espèce qui se forme (produit) et négatif pour une espèce qui disparaît (réactif).
- C. **Faux.** La **valeur de k** ne dépend que de la température (l'**unité** qui dépend de l'ordre global)
- D. **Faux.** Les ordres partiels sont déterminés de façon expérimentale, peuvent être égaux ou différents des coefficients stœchiométriques et ne peuvent pas être prévus par l'équation bilan (sauf dans les réactions élémentaires).
- E. **Faux.** Le temps de péremption (t_{90}) d'un médicament correspond au temps au bout duquel on a **consommé 10%** de la quantité initiale du principe actif (il en **reste 90 %**)

QCM n°2 : A, B, D, E

- A. **Vrai.**
- B. **Vrai.**
- C. **Faux.** La valeur d'une constante de vitesse dépend de la température.
- D. **Vrai.** Cela signifie que le réactif considéré n'entre pas en jeu dans la cinétique.
- E. **Vrai.** Cela correspond à la consommation de 10% de la quantité initiale.

QCM n°3 : C, D

- A. **Faux.** En $\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- B. **Faux.** $\text{USI} = \text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$; la valeur donnée dans l'item est en $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.
On trouve $k = 7,102.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$
- C. **Vrai.** $[A]_{\text{restant}} = -kt + [A]_0$ d'après l'énoncé, on a $[A]_{\text{restant}} = 0,1 [A]_0$ d'où $t = 3,52 \text{ h}$ soit 3 h 31
- D. **Vrai.** $t_{1/2} = [A]_0 / 2k$ soit 1,96 h = 1 h et 57 min.
- E. **Faux.** Il est dépendant de la concentration initiale en A.

QCM n°4 : B, D, E

- A. **Faux.** D'après le deuxième tracé la fonction $\ln [X] = f(t)$ est une droite, il s'agit donc d'une réaction d'**ordre 1**. L'équation est du type : $\ln [X] = -kt + \ln [X]_0$, la pente de la droite est égale à $-k$.
- B. **Vrai.** $t_{1/2} = \ln 2/k = 0,69/8,82.10^{-9} = 78231292 \text{ s}$ soit 21731 h soit 905 j soit 2 ans et 175 j
- C. **Faux.** $t_{90} = \ln 0,9/-k = 0,105 / 8,82.10^{-9} = 11904762 \text{ s}$ soit 3307 h soit 138 j.
- D. **Vrai.** $\ln (k_{120}/k_{25}) = E_a/R (1/T_{25} - 1/T_{120}) \Rightarrow E_a = [\ln (k_{120}/k_{25}) \times 8,31.10^{-3}] / (1/T_{298} - 1/T_{393}) = 15,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- E. **Vrai.** $t_{90} = \ln 0,9/-k = 0,105 / 20,1.10^{-10} = 52238806 \text{ s}$ soit 14511 h soit 1 an et 240 j.
Il se dégrade moins vite à 25°C.

QCM n°5 : A

- A. **Vrai.** Vitesse de la réaction : $v = -1/2 d[\text{NH}_3]/dt = 1/3 d[\text{H}_2]/dt = d[\text{N}_2]/dt$
 Vitesse instantanée de disparition de NH_3 : $v(\text{NH}_3) = -d[\text{NH}_3]/dt$
 Vitesse instantanée de formation de H_2 : $v(\text{H}_2) = +d[\text{H}_2]/dt$
 Vitesse instantanée de formation de N_2 : $v(\text{N}_2) = +d[\text{N}_2]/dt$
 D'où : $v = 1/2 v(\text{NH}_3) = 1/3 v(\text{H}_2) = v(\text{N}_2) = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
 Et $v(\text{H}_2) = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
- B. Faux.
 C. Faux.
 D. Faux. Le Nickel de Raney est un catalyseur hétérogène : dans la catalyse hétérogène, le catalyseur présente un autre état physique que les réactants. Le N. de R = solide
 Catalyse homogène : catalyseur et réactants : même phase
- E. Faux. Un catalyseur ne modifie en aucun cas la nature des produits obtenus.

QCM n°6 : A, C

- A. **Vrai.**
 B. Faux. Ça se saurait !
 C. **Vrai.** Ici on ne peut pas calculer t_{90} car on ne connaît pas l'ordre de la réaction.
 Donc on applique la loi d'Arrhenius : $\ln(k_{298}/k_{278}) = E_a/R \times ((1/278) - (1/298)) = 2,73$
 $\Rightarrow k_{298}/k_{278} = e^{2,73} = 15,3$ donc k_{278} est environ 15 fois plus petite que k_{298}
 \Rightarrow la conservation durera 15 fois plus longtemps : soit $15 \times 1 = 15$ jours.
- D. Faux. On souhaite que le vaccin périsse le plus tard possible.
 E. Faux. Ça diminuerait la durée de conservation.

QCM n°7 : A, B, C, D, E

- A. **Vrai.**
 B. **Vrai** $X =$ avancement de la réaction $= \Delta n/v$
 $\alpha =$ coefficient de dissociation $= x/C = x/n_0$
 $K = [\text{PO}_2]^2 / [\text{P}_2\text{O}_4] = 4\alpha^2 P^2 / (1+\alpha)^2 \times (1-\alpha) / (1+\alpha)P = 4\alpha^2 P / (1-\alpha^2)$
 $= 4X^2 P^2 / (3,5 + X)^2 \times (3,5 + X) / (3,5 - X)P = 4X^2 P / (3,5^2 - X^2)$
- C. **Vrai.** A 25°C, $K = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(-6000 / 8,31 \times 298)} = 0,0887$.
 $\Rightarrow 4\alpha^2 P / (1-\alpha^2) = 0,0887 \rightarrow \alpha = 0,147$
 Et comme $X = 3,5 \alpha \rightarrow x = 0,51 \text{ mol}$
- D. **Vrai.**
 E. **Vrai.**

Etat de la réaction	$\text{P}_2\text{O}_4(\text{g})$	$2\text{PO}_2(\text{g})$	total
E_i (mol)	3,5	0	3,5
E_{eq} (mol)	$3,5 - 1X$	$0 + 2X$	$3,5 + X$
	$3,5 - 3,5\alpha$	$2 \times 3,5\alpha$	$3,5 + 3,5\alpha$
Fraction molaire	$(3,5 - X) / (3,5 + X)$	$2X / (3,5 + X)$	
	$(1-\alpha) / (1+\alpha)$	$2\alpha / (1+\alpha)$	
Pression partielle	$(3,5 - X)P / (3,5 + X)$	$2X P / (3,5 + X)$	
	$(1-\alpha)P / (1+\alpha)$	$2\alpha P / (1+\alpha)$	

--	--	--	--

QCM n°8 : A, B, D

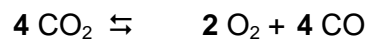
- A. **Vrai.** C'est la définition du principe de modération de Le Chatelier.
 B. **Vrai.**
 C. **Faux.** Dans le sens exothermique (sens pour lequel $\Delta_r H < 0$).
 D. **Vrai.**
 E. **Faux.** Les variations de pression n'influencent que les équilibres comportant un ou plusieurs gaz, cet équilibre n'en comporte aucun.

QCM n°9 : B, C, E

- A. **Faux.** Quand la pression totale du système augmente, l'équilibre évolue de manière à diminuer le nombre de moles de gaz.
 B. **Vrai.**
 C. **Vrai.** $K_P = P_{H_2}^3 \times P_{N_2} / P_{NH_3}^2 = 0,6^3 \times 1,2 / 2,8^2 = 0,033$
 D. **Faux.** $K_C = K_P \cdot (R \cdot T)^{-\Delta n} = K_P \times (0,082 \times 298)^{-2} = 5,54 \cdot 10^{-5}$.
 E. **Vrai.** $\Delta_R G^\circ = - R \cdot T \cdot \ln(K_P) = - 8,31 \cdot 10^{-3} \times 298 \times \ln K_P = 8,44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

QCM n°10 : E

- A. **Faux**



En fonction de X = avancement de la réaction :

Temps : t = 0	Nombre de moles	4	0	0
Temps : t	Nombre de moles	4 - 4X	2 X	4X

B. **Faux** Nombre de moles total = 4 - 4X + 2 X + 4X = 4 + 2X

- C. **Faux**

En fonction de x = nbre de moles de CO₂ :

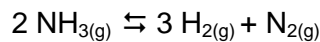
Temps : t = 0	Nombre de moles	4	0	0
Temps : t	Nombre de moles	4 - x	1/2 x	x
D. Faux	Temps : t	x _i	1/2 x / 4 + 1/2 x	x / 4 + 1/2 x

- E. **Vrai**

En fonction de α = coefficient de dissociation ($\alpha = x/4$) :

Temps : t = 0	Nombre de moles	4	0	0
Temps : t	Nombre de moles	4 - 4 α	2 α	4 α

QCM n°11 : F



- A. **Faux.** $Q = P(\text{H}_2)^3 \times P(\text{N}_2) / P(\text{NH}_3)^2 = 0,5^3 \times 1/2^2 = 0,0312$ en prenant les activités = aux pressions partielles : pas d'unité
 $Q \neq K_P$ donc le système n'est pas à l'équilibre
 B. **Faux.** $Q = 1^3 \times 3/4^2 = 0,1875$ $Q < K_P \Rightarrow \Delta G = RT \ln Q/K < 0$: la réaction évolue dans le sens 1
 C. **Faux.** $K_C = K_P \times (RT)^{-\Delta n}$, $K_C = 32 \times (0,082 \times 873)^{-2} = 5,12 \cdot 10^{-4}$
 D. **Faux.** Car la réaction va s'opposer à cette modification : si P augmente : évolution dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz : sens 2
 E. **Faux.** $\Delta G^\circ = - RT \times \ln K_P = - 8,31 \cdot 10^{-3} \times 873 \times \ln 32 = -25,14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 F. **Vrai.**

QCM n°12 : B, C

- A. **Faux.** On utilise la loi d'Arrhenius : $E_a = (R \times \ln(k_2/k_1)) / (1/T_1 - 1/T_2)$ donc $E_a = 90 \text{ kJ}$.
 B. **Vrai.** On utilise la même loi et on trouve $k_{298} = 3,65 \cdot 10^{-5} \text{ h}^{-1}$.
 C. **Vrai.** $t_{90} = 0,105/k_{298} = 2876 \text{ h}$ soit environ 4 mois.
 D. **Faux.** Le principe actif périmé en plus d'un mois donc il n'est pas instable.
 E. **ANNULE !**